Chemie

Ueber die Reduktion des Eisenoxyds mit Kohlenoxyd bei Gegenwart von Zinkoxyd, Manganoxydul oder Berylliumoxyd.

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Hohen Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. Westf.

Vorgelegt von

Heinrich Willeke

aus Münster i. W.

1930

1929

Buchdruckerei Ferdinand Althoff Münster i. Westf.

Dekan: Prof. Dr. Wätjen

Referent: Geh. Reg. Rat Prof. Dr. R. Schenck

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Dezember 1929

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Durch zahlreiche Arbeiten, die im Laufe der letzten Jahre im Chemischen Institut der Universität Münster zur Ausführung gelangten, konnten die gesamten Beziehungen zwischen Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff klargelegt werden. Die eingehende experimentelle und theoretische Durchforschung der vielgestaltigen Umsetzungen führte zur Aufstellung eines räumlichen Modells[1]), welches das Gesamtverhalten des Eisens und seiner Verbindungen gut zu beschreiben gestattet.

Es würde zu weit führen, diese exakten Versuche[2]) hier anzuführen. Sie sollen nur soweit Erwähnung finden, als sie für das Verständnis der vorliegenden Arbeit unbedingt notwendig sind.

Die Untersuchungen wurden in der Weise durchgeführt, daß eine gewogene Menge von reinem, feingepulverten Eisenoxyd, welches auf konstante Temperatur erhitzt wurde, mit kleinen gemessenen Mengen Kohlenoxydgas systematisch abgebaut, d. h. nach und nach vom Sauerstoff befreit wurde. Im Verlaufe dieses Abbaues bilden sich Gleichgewichtszustände heraus mit bestimmtem CO/CO_2-Verhältnis. Nachdem sich ein Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde nach einer für diese Zwecke besonders geeigneten Methode, die später noch genau erklärt werden soll, dieses CO/CO_2-Verhältnis festgestellt, dessen Größe uns zusammen mit dem dem Eisenoxyd zugeführten Kohlenoxydgasvolumen die dem Bodenkörper entzogenen Sauerstoffmengen angab.

Nimmt man die noch vorhandenen Mengen Sauerstoff als Abszissen, die zugehörigen CO/CO_2 Konzentrationen als Ordinaten, so ergibt die graphische Darstellung bestimmte Kurven, die wir als isotherme Abbaukurven bezeichnen wollen. Die Abbaukurven bei 800° des reinen Eisenoxyds finden sich in den Schaubildern als gestrichelte Linien. Die senkrechten Linien befinden sich an den Stellen, bei denen das Verhältnis $3Fe:4O$ und $3Fe:3O$, den Verbindungen Eisenoxyduloxyd und Eisenoxydul entsprechend, beim Abbau erreicht wird.

---

[1]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 164, 318 (1927).

[2]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 164, 145, 313 (1927); 166, 114 (1927); 167, 254, 315 (1927).

Bei den Kurven unterscheiden wir zwei Horizontalen, welche durch mehr oder weniger steilabfallende Äste miteinander verbunden sind.

Auf den Horizontalen ist offensichtlich das CO/CO_2 Verhältnis unabhängig vom Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers. Es stellt sich zwangsläufig ein, sobald die Temperatur festgelegt ist. Da wir auch über den Druck willkürlich verfügt haben, ist das Gleichgewicht bivariant.

Auf den abfallenden Strecken ist die Unabhängigkeit der Zusammensetzung der Gasphase nicht mehr vorhanden. Das System hat also einen Freiheitsgrad mehr, es ist trivariant.

Der Abbau des Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 erfolgt unter 100%iger Umsetzung des CO zu CO_2. Die Horizontale fällt daher mit dem oberen Rand des Schaubildes zusammen und ist nicht zu sehen.

Die Gibb'sche Phasenregel

$$P + F = n + 2,$$

in der P die Phasen, F die Freiheitsgrade und n die Anzahl der Komponenten sind, verlangt für bivariante Gleichgewichte bei drei Komponenten (Eisen, Kohlenstoff, Sauerstoff) drei Phasen, außer der Gasphase also noch 2 feste. Diese sind für die erste Horizontale Fe_2O_3 und Fe_3O_4.

Sobald alles Fe_2O_3 verbraucht ist, stellt sich ein neues bivariantes Gleichgewicht ein mit geringerem CO_2-Gehalt. Die beiden festen Phasen dieses neuen Gleichgewichtes bestehen aus Eisenoxyduloxyd und einer Lösung von Eisenoxyduloxyd in Eisenoxydul. Der letzteren Lösungsphase hat R. Schenck den Namen Wüstit gegeben.

Die dritte Horizontale zeigt einen noch geringeren Gehalt an CO_2 in der Gasphase; die Sauerstofftension der zu reduzierenden Phase muß also noch geringer sein.

Auf dem die beiden letzten Horizontalen verbindenden Kurvenstück haben wir es, wie schon oben erläutert wurde, mit trivarianten Gleichgewichten zu tun. Aus der Phasenregel ergibt sich, daß eine feste Phase verschwunden sein muß; das ist nur so zu erklären, daß das bei der Reduktion entstandene FeO Fe_3O_4 gelöst hat. Solange nicht genügend FeO vorhanden war, um alles Fe_3O_4 aufzulösen, hatten wir es mit 2 festen Phasen und einem bivarianten Gleichgewicht (2. Horizontale) zu tun. Damit ist für die oben gegebene

Erklärung der beiden festen Phasen der zweiten Horizontalen der Beweis erbracht worden.

Auf dem abfallenden Ast wird das gelöste Fe_3O_4 dauernd zu FeO reduziert. Die Lösung verarmt also an Fe_3O_4, d. h. dem Stoff mit der höheren Sauerstofftension. Daher beobachten wir fortgesetztes Abfallen der CO_2-Konzentration.

In dem Augenblick, wo durch Reduktion des Wüstits eine neue metallhaltige Phase auftritt, eine Lösung von metallischem Eisen in Eisenoxydul, der R. Schenck den Namen Oxoferrit gegeben hat, wird das Gleichgewicht wieder bivariant, im Schaubild erkenntlich an dem Beginn einer neuen Horizontalen. Als feste Phasen der dritten Horizontalen sind also Wüstit und Oxoferrit anzusehen.

Als diese Abbauversuche gelegentlich in Magnesiumoxydschiffchen durchgeführt wurden, ergaben sich Störungen. Es traten scheinbar neue Horizontalen auf, die zunächst unerklärlich schienen. Dieselben Abweichungen wurden beobachtet bei den Oxydationsversuchen, bei denen man das Metall zur besseren Verteilung und größeren Reaktionsfähigkeit auf Magnesiumoxyd niederschlug und das Produkt mit CO/CO_2-Gemischen behandelte.

Bei der Benutzung von Schiffchen aus Kupfer oder solcher aus mit Aluminiumoxyd gefütteter Aloskamasse wurden die Gleichgewichtslagen, wie sie sich beim Magnesiumoxyd eingestellt hatten, nicht beobachtet. Nur bei reinen Aloskaschiffchen stellten sich bei 1100^0 neue Gleichgewichtslagen ein, deren Ursachen sich beim Herausnehmen der Schiffchen leicht erklären ließen. Es hatte sich bei der hohen Temperatur eine dunkelgefärbte Schlacke gebildet, die von dem porösen Schiffchen aufgesogen worden war. Bei der neuen Gleichgewichtseinstellung lag offenbar eine Beeinflussung durch das Gefäßmaterial vor. Neben Oxoferrit und der CO/CO_2-Atmosphäre war eine Eisensilikatschlacke irgendwelcher Art beteiligt, die die Gleichgewichtsverschiebungen auslöste.

Diese neuen Gleichgewichtseinstellungen ließen es notwendig erscheinen, systematische Abbauversuche zur Klärung dieser Abweichungen durchzuführen. Es handelte sich also darum, dieselben Abbauversuche, die am reinen Eisenoxyd gemacht worden waren, nicht nur mit Magnesiumoxyd und Siliziumoxyd, sondern mit allen metallurgisch wichtigen Zuschlagstoffen durchzuführen, um einen tieferen

Einblick in das metallurgische Verhalten der Erze zu gewinnen. Es ist klar, daß diese Reduktionsgleichgewichte des Eisenoxyds mit verschiedenen Zuschlägen zur Beurteilung der Vorgänge in den metallurgischen Apparaten, vor allem im Hochofen, dem wir Erze und mannigfaltige Zuschläge zuführen, von großer Bedeutung sind.

Zur Aufklärung des Einflußes von Magnesiumoxyd auf die Eisengleichgewichte führte Herr Dr. Ebert im hiesigen Institut ganz systematische Abbauversuche mit sehr innigen, definierten Mischungen von Eisenoxyd und Magnesiumoxyd verschiedener Konzentrationen durch. Die Versuche wurden bei 2 Temperaturen, bei 800° und 650°, angestellt. Es ergab sich eine Fülle von neuen Erscheinungen, über die bereits früher berichtet worden ist[1]), auf die aber zum besseren Verständnis der von mir durchgeführten Versuche noch kurz eingegangen werden soll.

Zur Untersuchung gelangten zwei innige Mischungen von Eisenoxyd-Magnesiumoxyd, und zwar einer eisenoxydreichen und einer eisenoxydarmen. Die Zusammensetzung entsprach den Formeln 2 Fe_2O_3MgO und Fe_2O_3. 11 MgO. Figur 1 zeigt die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse. Die Reduktionsisothermen dieser Mischungen — es sind im Schaubild die durchgezogenen Linien, während die gestrichelten die des reinen Fe_2O_3 sind — zeigen ein ganz anderes Aussehen als die des reinen Systems, und wir finden in den neuen Kurven keine der Gleichgewichtslagen vom reinen Eisenoxyd vor. In beiden Fällen konstatieren wir eine Verschiebung der Horizontalen, die bei dem magnesiareichen Bodenkörper am stärksten ist. Offenbar liegen ganz andere Phasenverhältnisse vor. Bestimmend für den Verlauf der Reduktionsisothermen in den ersten Abbaustadien ist der Spinell (Fe_2O_3. MgO) mit hoher Sauerstofftension, während in den tieferen Abbaustadien die Mischkristallphase FeO. MgO mit verhältnismäßig niederer Sauerstofftension ausschlaggebend für die neue Gleichgewichtslage ist.

Bei der eisenoxydarmen Konzentration liegt der Spinell Fe_2O_3 MgO neben überschüssigem MgO vor. Der Abbau verläuft unter Uebersprungung des Eisenoxydoxyduls und Wüstits bei ungefähr 100 % Umsetzung fast bis zur Eisenoxydulgrenze. Kurz vor dieser findet ein fast senkrechter Sprung zu einer neuen Gleichgewichtslage statt, dessen

[1]) Zt f. anorg. u. allgem. Chem. 146—150.

CO_2-Konzentration bei ungefähr 13 % liegt, also weit unterhalb der Oxoferrit-Wüstithorizontalen und deren die Gleichgewichtslage bestimmende Phase der Mischkristall Eisenoxydul-Magnesiumoxyd ist.

Bei dem eisenreichen Bodenkörper liegen die Verhältnisse ähnlich. Auch hier tritt wieder der Spinell auf, allerdings im Gemenge mit Eisenoxyd. In den ersten Abbaustadien herrschen die beiden partiell ineinander löslichen Oxyde ($MgO \cdot Fe_2O_3 + FeO \cdot Fe_2O_3$).

In den tieferen Abbaustadien ist der Einfluß des Magnesiumoxyds auf die Wüstit-Oxoferrithorizontale wieder unverkennbar. Allerdings haben wir hier beim eisenreichen Mischkristall im Gegensatz zum eisenarmen nur ein geringes Absinken der Horizontalen. Wir schlußfolgern daraus die Abhängigkeit der CO_2-Konzentration von der Eisenoxydulkonzentration der Mischkristallphase. In beiden Fällen macht das Magnesiumoxyd das Eisenmetall unedler. Wir brauchen in Gegenwart von Magnesiumoxyd geringere Kohlendioxydkonzentrationen, um das Metall in das Oxyd zu überführen.

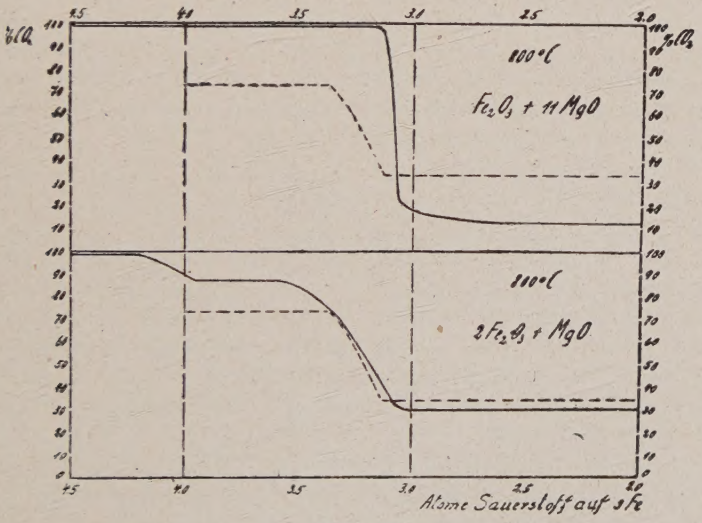

Fig. 1

Nach der Feststellung dieser Abweichungen ergab sich die Notwendigkeit, auch die Beeinflussung aller anderen metallurgisch wichtigen Zuschlagstoffe zu studieren. Die

Einflüsse des Calciumoxyds und Aluminiumoxyds beim reduktiven Abbau des Eisenoxyds wurden durch H. Franz im hiesigen Institut untersucht. Ueber die Beeinflussung der Reduktionsgleichgewichte des Eisenoxyds durch Manganoxydul, Zinkoxyd und Berylliumoxyd soll in vorliegender Arbeit berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Beschreibung der Apparatur.

Bei meinen Versuchen benutzte ich die gleiche Apparatur wie sie von R. Schenck und seinen Mitarbeitern schon seit längerer Zeit zu den Gleichgewichtsmessungen benutzt wurde.

Den Reaktionsraum stellte ein einseitig geschlossenes Rohr von 45 cm Länge und 2 cm lichter Weite dar. Die Rohre bestanden aus Porzellan oder K-Masse. Die gasdichte Verbindung zu den Manometern, zwei Quecksilbergasometern, dem Gasvolumenbehälter, einer Quecksilberdampfstrahlpumpe, und der Töpplerpumpe vermittelte eine Glasrohrleitung, an die das Porzellanrohr mit einem Schliff angesetzt war, der mit Vakuumkitt abgedichtet wurde. Quecksilberhähne gestatteten, die einzelnen Teile dicht gegeneinander abzuschließen. Weiterhin stand die Apparatur mit dem Gasentwicklungsgefäß in Verbindung.

Die Porzellanrohre, die an Dichtigkeit nichts zu wünschen übrig ließen, haben sich bei Temperaturen bis zu 900° sehr gut bewährt. Bei höheren Temperaturen zeigten sie sich wenig widerstandsfähig. Beim Abkühlen bekamen sie Risse und zersprangen. Bei höheren Temperaturen fanden Rohre aus K-Masse Verwendung, die erstaunliche Widerstandsfähigkeit gegen langes Erhitzen auf höchste Temperaturen und geringe Empfindlichkeit gegen schnelles Abkühlen zeigten, jedoch ließen sie an Dichtigkeit oft sehr zu wünschen übrig.

Die zu untersuchende Substanz wurde in ein Aloskaschiffchen gefüllt, welches dann bis an das Ende des Rohres geschoben wurde. Die Rohre wurden in einem elektrischem Ofen, welcher im hiesigen Institut gebaut worden war, so untergebracht, daß das Schiffchen an der heißesten Stelle in einem möglichst konstanten Temperaturbereich lag. Die Temperaturkonstanz auf 8—10 cm — es

ist dies die Länge des Schiffchens — wurde erreicht durch Ausfüllen des frei gebliebenen Innenraumes des Ofens mit feuerfestem Material. Der Querschnitt der Öfen war so gewählt, daß jedesmal drei Rohre in einem Ofen eingebaut werden konnten. Die drei Rohre lagen fest in einem Schamotteklotz. Diese Anordnung bot den großen Vorteil, daß drei Versuche gleichzeitig unter denselben Versuchsbedingungen durchgeführt werden konnten. Der Strom für die Öfen wurde dem Stadtnetz entnommen. Um die teilweise beträchtlichen Stromschwankungen auszugleichen, wurde mit einer Akkumulatorenbatterie gepuffert. Auf diese Weise wurde eine sehr gute Konstanz der Spannung erreicht.

Die Temperaturmessungen erfolgten auf thermoelektrischem Wege. Die Lötstelle eines Platinrhodiumelementes ruhte in der Ofenmitte, während die beiden freien Enden, an welchen die Leitungen zu einem Siemens-Halske Millivoltmeter durch Klemmschrauben befestigt waren, in einen Thermostaten eingesetzt waren.

Für das Evakuieren der Rohre und der Apparatur sorgte eine Quecksilberdampfstrahlpumpe. Eine Hochvakuumleitung des Instituts schaffte das erforderliche Vorvakuum. Die Töplerpumpe wurde nur zur Entnahme von Analysen und zur Prüfung auf Hochvakuum gebraucht. Die Gasgemische, welche zu untersuchen waren, bestanden aus Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Andere Gase waren in dem Gemisch nicht nachzuweisen. Da beim Arbeiten mit niederen Drucken nur wenige ccm Gas zur Verfügung standen, wurden besondere gasanalytische Feinmeßapparaturen mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit gebaut, in denen eine Analyse bis auf 1/10 % genau ausgeführt werden konnte.

Vor der Gasentnahme wurde die gesamte Apparatur bis zum Reaktionsrohr mit der Quecksilberdampfstrahlpumpe evakuiert. Dann wurde eine Menge Gas aus dem Reaktionsrohr in die Töplerpumpe gelassen. Aus dieser wurde es unter Quecksilber in Analysengefäße, die mit Quecksilber gefüllt waren, gepreßt. Diese bestanden aus Glas, die unten mit einem Schliff versehen und außerdem mit einem nach oben geöffneten Glasmantel umgeben waren. Letzterer diente zur Aufnahme von Wasser, dessen Temperatur mit der Temperatur des Analysenzimmers übereinstimmen mußte. Der Schliff paßte auf das nach oben gebogene offene Ende eines Barometers. Nachdem das Analysengefäß auf das offene Ende des Barometers, welches

sich unter Quecksilber befand, aufgesetzt worden war, wurde durch Heben oder Senken eines Quecksilberniveaugefäßes, welches durch einen Druckschlauch mit dem Barometer verbunden war, das Quecksilber im Analysengefäß auf eine eingeätzte Marke eingestellt. Zur Feineinstellung diente eine am Barometer angebrachte Mikrometerschraube. Mit Hilfe eines drehbaren Fernrohres wurde der Rand der Marke an der Barometerspiegelskala abgelesen. Die Höhendifferenz zwischen der Marke und dem oberen Ende der Barometersäule ergab den Druck des Gases. Alsdann wurde das CO/CO_2-Gemisch in ein Glasröhrchen gefüllt, in welchem sich ein angefeuchtetes Stück Aetzkali befand. Das Gasgemisch blieb eine gewisse Zeit mit dem Aetzkali in Berührung. Nachdem alles CO_2 absorbiert worden war, wurde das CO wieder in das Analysengefäß überführt und der Druck des Restgases wie im Anfang bestimmt. Aus dem Gesamtdruck und aus dem Partialdruck des CO ließ sich leicht der Prozentgehalt an CO_2 und somit auch der des Kohlenoxyds bestimmen.

Darstellung des Reaktionsgases.

Das Kohlenoxydgas, welches zur Reduktion verwendet wurde, wurde durch Eintropfen von Ameisensäure in konzentrierte Schwefelsäure dargestellt. Bevor es in den Gasometer gefüllt wurde, wurde es zwecks Trocknung durch ein Gefäß mit Phosphorpentoxyd geleitet; außerdem wurde, um geringe Spuren von Kohlendioxyd zu entfernen, ein Gefäß mit Kalilauge und mit Aetzkali zwischengeschaltet. Das so dargestellte Gas, welches im Laufe der Versuche noch verschiedentlich untersucht wurde, war vollkommen 100%ig und wurde in die von Luft befreiten Gasometer eingeführt.

Darstellung der Bodenkörper.

Die Darstellung der Bodenkörper, die aus sehr innigen Mischungen von Fe_2O_3 mit ZnO, Fe_2O_3 mit MnO und Fe_2O_3 mit BeO in verschiedenen Verhältnissen bestanden, wurden über die Nitrate der beteiligten Metalle hergestellt. Die Nitratlösungen wurden in den berechneten Mengen zusammengegeben und alsdann auf dem Teklubrenner unter beständigem Rühren, damit eine weitmöglichste Homogenität erreicht wurde, eingedampft. Nachdem die letzten Spuren von Feuchtigkeit aus dem Präparat vertrieben waren,

wurde die Substanz im Mörser fein zerrieben und dann in kleinen Portionen im elektrischen Ofen geglüht, wodurch die Nitrate vollkommen zerstört wurden. Die so dargestellten Bodenkörper waren nitratfrei und zeigten eine gute Homogenität.

Der Eisenoxyd-Zinkoxydbodenkörper wurde in drei Konzentrationen dargestellt. Die Zusammensetzung der drei Mischungen entsprach ungefähr den Formeln:

I. $Fe_2O_3 \cdot 10\ ZnO$,
II. $Fe_2O_3 \cdot ZnO$,
III. $2\ Fe_2O_3 \cdot ZnO$,

deren Analysen folgende Werte für den Fe_2O_3-Gehalt ergaben:

21,28
77,98 } % Fe_2O_3.
85,12

Während bei der Darstellung der zinkoxydhaltigen Bodenkörper Merck'sche Präparate pro analysi verwendet werden konnten, wurde bei der Darstellung des berylliumoxydhaltigen Bodenkörpers reinstes Berylliumoxyd von Merck verwendet. Die Analyse des Berylliumoxyds ergab Verunreinigungen durch Spuren von Aluminiumoxyd und Eisenoxyd. Da es sich um die Darstellung eines Beryllium-Eisenoxydbodenkörpers handelte, konnten die Spuren von Eisenoxyd unberücksichtigt bleiben. Dagegen war es unbedingt erforderlich, das Berylliumoxyd von den Spuren von Aluminiumoxyd zu säubern; denn die Versuche von H. Franz hatten uns gezeigt, daß schon geringe Mengen von Aluminiumoxyd eine Verschiebung der Gleichgewichtslagen verursachen. Die letzten Reste von Aluminiumoxyd wurden quantitativ herausgeholt nach der Methode von Moser und Nießener[1]). Die Trennung beruht darauf, daß aus schwach schwefelsaurer Lösung auf Zusatz von Ammoniumacetat-Tanninlösung die $Al(OH)_3$-Tanninverbindung ausfällt. Das nach diesem Verfahren gereinigte Berylliumoxyd wurde durch Ammoniak als Berylliumhydroxyd abgeschieden. Das Hydroxyd war äußerst gallertig und ließ sich in dieser Form sehr schwer waschen. Durch zwölfstündiges Kochen mit Ammoniak am Rückflußkühler wurde es sehr schön mikrokristallin und ließ sich ausgezeichnet filtrieren und

[1]) Monatshefte f. Chem. 48, 120 (1927).

von Schwefelsäure säubern. Bei der weiteren Darstellung des Bodenkörpers wurde genau so verfahren wie beim zinkoxydhaltigen Bodenkörper: durch Glühen der Nitrate wurden die Oxyde gewonnen.

Der manganoxydulhaltige Bodenkörper ließ sich aus den Nitraten nicht darstellen, da beim Lösen des Mangankarbonats in Salpetersäure eine starke Abscheidung von Mangandioxyd stattfand. Zur Herstellung eines homogenen Eisen-Manganbodenkörpers wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen. Der Bodenkörper wurde über dieOxalate hergestellt. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde das Präparat scharf geglüht und vollkommen in Oxyd überführt. Das Mangan lag als Dioxyd vor, und mußte vor Beginn der eigentlichen Versuche natürlich reduziert werden (vgl. Seite 20). Auch von diesem Bodenkörper wurden drei Konzentrationen hergestellt und zwar in den Verhältnissen:

I. $Fe_2O_3 \cdot 8\ MnO$,
II. $Fe_2O_3 \cdot MnO$,
III. $2\ Fe_2O_3 \cdot MnO$.

Die Analysen ergaben für Eisenoxyd folgende Werte:

21,86
72,72
83,90
} % Fe_2O_3.

Gang der Versuche.

Zu Beginn des Versuches wurde ein Teil der Substanz nochmals im elektrischen Ofen geglüht und dann eine bestimmte Menge in ein vorher konstant geglühtes Schiffchen eingefüllt. Nunmehr wurde das Schiffchen mit der Substanz im Sauerstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz geglüht und erst jetzt vorsichtig in das Porzellanrohr geschoben. Darauf wurde das Porzellanrohr in den Ofen und auf den Schliff geschoben, mit Hochvakuumkitt abgedichtet und langsam evakuiert. Hatte das Rohr 24 Stunden vollkommenes Vakuum gehalten, so wurde der Ofen langsam auf die gewünschte Temperatur gebracht und die auftretenden Gasmengen — es handelte sich um Luft- und Sauerstoffreste, welche in den Poren des Schiffchens und des Rohres eingeschlossen waren —, abgepumpt. Nachdem die letzten Reste Fremdgas, die sich im Zeitraum mehrerer Tage angesammelt

hatten, entfernt worden waren, konnte nunmehr eine berechnete Menge Kohlenoxydgas aus dem Gasometer aufgegeben werden.

Die aufgegebene Gasmenge blieb bis zur Gleichgewichtseinstellung, die an der Uebereinstimmung zweier aufeinander folgenden Analysen erkannt wurde, mit dem Bodenkörper in Berührung. Dann wurde das Gas abgepumpt und ein kleiner Teil analysiert. Nach diesem Verfahren wurde dem Bodenkörper langsam durch kleine Mengen Kohlenoxydgas der Sauerstoff entzogen. Zum besseren Verständnis haben wir auch bei diesen isothermen, d. h. bei konstanter Temperatur durchgeführten Abbauversuchen, die Analysenergebnisse graphisch dargestellt.

Aus der aufgegebenen Gasmenge und dem CO/CO_2-Verhältnis läßt sich leicht die dem Bodenkörper entzogene Menge Sauerstoff berechnen. Nimmt man die noch vorhandenen Mengen Sauerstoff als Abszissen, die zugehörigen Gaskonzentrationen als Ordinaten, so ergibt die graphische Darstellung die schon oben erwähnten isothermen Abbaukurven.

Zur Kritik der Analysenwerte sei noch angeführt, daß sich kleine Abweichungen nicht ganz haben vermeiden lassen. Die Gründe dafür können wir natürlich nur vermuten. Ich erwähnte schon, daß die beim Analysieren auftretenden Fehler sehr gering sind und kaum die zweite Dezimale beeinflussen. Die Temperaturkonstanz, die bei allen Versuchen für die in Frage kommende Strecke sehr gut war, kann als Grund auch nicht in Frage kommen. Vielleicht ist die Ursache mangelnde Homogenität, besonders der zuschlagreichen Bodenkörper. Stellen vermehrter oder verminderter Reaktionsfähigkeit werden die Gleichgewichtseinstellungen beeinflussen. Jedenfalls haben sich diese kleinen Schwankungen bei all den Abbauversuchen zuschlagreicher Bodenkörper nicht ganz vermeiden lassen. Diese Abweichungen haben die gefundenen Resultate nicht zu erschüttern vermocht; ihre Bedeutungslosigkeit erhellt am besten aus dem immer eindeutig erkennbaren Kurvenverlauf.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Fe_2O_3 bei Gegenwart von ZnO.

Die Versuche wurden mit drei Konzentrationen, deren Zusammensetzung folgenden Formeln entsprach, durchgeführt:

I. $Fe_2O_3 \cdot 10\ ZnO$,
II. $Fe_2O_3 \cdot ZnO$,
III. $2\ Fe_2O_3 \cdot ZnO$.

Wir wollen sie fortan mit Konzentration I, II und III bezeichnen.

Um eine Reduktion des Zinkoxyds zu Metall zu vermeiden, wurde die Reaktionstemperatur bei diesem Abbau möglichst niedrig gehalten. Wir gingen hinunter bis auf 700°. Aber selbst bei dieser Temperatur hat sich die Reduktion des Zinkoxyds, wie wir später sehen werden, nicht ganz vermeiden lassen.

Tabelle IV a.

Temp. 700°; Abbau von $Fe_2O_3 \cdot ZnO$; Einwage 0,9994 g Fe_2O_3.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stunden	Aufgegebene Menge CO ccm	Druck im Reaktionsrohr Anfg. mm Hg	Druck im Reaktionsrohr Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2 %	Analyse des Endgases CO %	Restsauerstoff im Bodenkörper %	Entzogene Menge O_2 ccm
1	78	15,2	konstant		100	—	29,2	7,6
2	18	16,4			94,45	5,55	27,9	7,7
3	24	17,5			74,32	25,68	27,7	6,5
4	48	18,8			73,51	26.49	27,0	6,9
5	78	15,8			72,19	27,81	26,4	5,7
6	32	46,7			68,56	31,44	24,5	16,0
7	78	39,1			66,90	33,10	23,0	13,1
8	96	16,4			66,73	33,27	22,0	5,5
9	144	13,9			66,60	33,40	21,4	4,6
10	48	15,1			66,64	33,36	20,9	5,0
11	36	16,1			52,83	47,17	20,3	4,2
12	144	42,9			40,59	59,41	18,8	8,7
13	180	45,4			40,13	59,87	17,5	9,1
14	120	21,5			49,91	60,09	16,9	4,3

Tabelle IV b.

Temp. 700°; Abbau von 2 $Fe_2O_3 \cdot ZnO$; Einwage 0,9961 g Fe_2O_3.

Nr.	Einwirkungsdauer Stunden	Aufgegebene Menge CO ccm	Druck im Reaktionsrohr Anfg. mm Hg	Druck im Reaktionsrohr Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2 %	Analyse des Endgases CO %	Restsauerstoff im Bodenkörper %	Entzogene Menge O_2 ccm
1	78	16,4			100	—	29,4	8,8
2	18	19,1			100	—	28,6	9,6
3	24	17,8			75,29	24,71	27,7	6,7
4	48	39,4			66,74	33,26	—	—
5	78	19,8			65,90	34,10	—	—
6	32	36,5			55,20	44,80	—	—
7	78	31,6	konstant		40,17	59,83	—	—
8	76	15,2			40,37	59,63	—	—
9	144	22,5			39,70	60,30	—	—
10	48	41,0			41,24	58,76	—	—
11	36	40,4			40,22	59,78	—	—
12	30	40,9			40,33	59,67	—	—
13	144	40,1			40,57	59,43	—	—
14	180	40,0			40,41	59,59	—	—

Tabelle IV b'.

Temp. 700°; Abbau von 2 $Fe_2O_3 \cdot ZnO$; Einwage 0,5039 g Fe_2O_3.

1	72	20,8			100	—	29,9	10,4
2	54	15,1			73,50	26,50	26,8	5,6
3	78	16,2			68,58	31,42	25,9	5,6
4	78	7,5			67,03	32,97	24,9	2,5
5	72	15,8			67,00	33,00	23,7	5,3
6	78	7,5	konstant		65,69	34,31	22,6	2,5
7	24	35,7			42,13	57,87	21,4	7,5
8	78	23,7			40,05	59,95	20,3	4,8
9	78	17,1			39,50	60,50	18,8	3,4
10	78	23,1			39,84	60,16	17,6	4,6
11	72	14,4			40,18	59,82	16,7	2,9

Tabelle IV c.

Temp. 700°; Abbau von $Fe_2O_3 \cdot 10\,ZnO$; Einwage 0,9960 g Fe_2O_3.

Nr.	Einwirkungsdauer in Stunden	Aufgegebene Menge CO ccm	Druck im Reaktionsrohr Anfg. mm Hg	Druck im Reaktionsrohr Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2 %	Analyse des Endgases CO %	Restsauerstoff im Bodenkörper %	Entzogene Menge O_2 ccm
1	78	15,4			100	—	29,3	7,7
2	18	17,5			95,82	4,18	28,4	8,3
3	24	14,4			72,97	27,03	27,8	5,2
4	48	17,9			72,19	27,81	27,1	6,4
5	78	32,9			73,19	26,81	25,8	12,0
6	32	27,6			73,35	26,65	24,7	10,1
7	78	24,9	konstant		73,04	26,96	23,6	9,1
8	96	30,7			72,93	27,07	22,2	11,1
9	144	16,9			69,23	30,77	21,5	5,9
10	48	17,5			74,50	25,50	20,7	6,5
11	144	16,9			76,00	24,00	19,8	6,4
12	120	17,8			73,86	26,14	18,9	6,6
13	144	15,8			73,54	26,46	18,2	5,8

Die Ergebnisse des isothermen Abbaues sind in den Tabellen IV a — IV c zusammengestellt. Besser als an Hand der Tabellen kann man an den Abbaudiagrammen, welche die Beziehungen zwischen dem noch verbliebenen Sauerstoffgehalt der reduzierten Präparate und dem Gleichgewichtsverhältnis von CO zu CO_2 in der Gasphase wiedergeben, die Ergebnisse überblicken. In Figur 2 veranschaulichen die durchgezogenen Linien die Ergebnisse des isothermen Abbaues des zinkoxydhaltigen Eisenoxydbodenkörpers. Man erkennt in allen drei Fällen erhebliche Verschiebungen der Gleichgewichtslagen gegenüber dem reinen Eisenoxydsystem, welches im Schaubild durch die gestrichelte Kurve dargestellt ist.

Die Abweichungen tragen aber einen ganz anderen Charakter, als wir es von anderen Abbauversuchen gewohnt sind. Insbesondere sehen wir, daß bei Vorhandensein eines großen Zinkoxydüberschusses nach einer Strecke 100%iger Umsetzung in den ersten Abbaustadien eine neue Gleichgewichtslage auftritt, deren Reduktionsgrenze bei ungefähr 73 % CO_2 und 27 % CO gefunden wird und die als Hori-

zontale weit über die Eisenoxydul-Linie hinausläuft in ein Gebiet, in dem wir beim Abbau reinen Eisenoxyds Wüstit und Oxoferrit auftreten sehen.

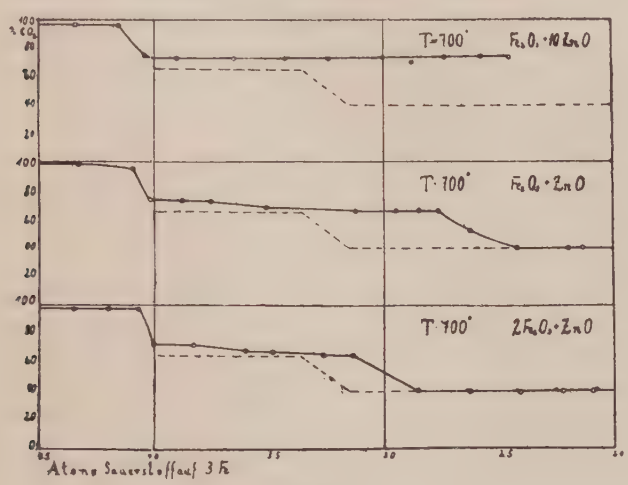

Fig. 2

An ein Bestehen dieser Bodenphasen ist aber bei dieser außerordentlich hohen Sauerstofftension nicht zu denken. Es traten hier die ersten Zweifel auf, ob überhaupt die entzogenen Sauerstoffmengen dem Eisenoxyd entstammten, weiter, ob bei diesem Gleichgewicht allein das Eisenoxyd und die bei seinem Abbau auftretenden Stoffe beteiligt waren. Bei dieser hohen Sauerstofftension hätte vor der Eisenoxydulgrenze ein weiterer Abfall kommen müssen. Die Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten des Bodenkörpers konnte nur in der Beteiligung des Zinkoxyds an der Reaktion liegen. Jeder Zweifel an der zuerst etwas befremdenden Tatsache wurde behoben, als nach Beendigung des Versuches beim Oeffnen des Rohres an den kühleren Stellen desselben sich metallisches Zink beobachten ließ. Es war also neben CO und CO_2 in der Gasatmosphäre noch Zinkdampf enthalten, und es ist klar, daß dabei ganz andere Gleichgewichtseinstellungen herauskommen mußten. Durch die Beteiligung des Zinkoxyds an dem Abbau haben wir mehr reaktionsfähigen Sauerstoff im System, als wir der Berechnung der Abszisseneinteilung zugrunde gelegt hatten, und daraus erklärt sich die Verschiebung der Horizontalen bis weit in das Oxoferrit-Wüstitgebiet hinein.

Infolge der Reaktionsbeteiligung des ZnO werden die Phasen-Verhältnisse dieses Systems sehr unübersichtlich. Es soll im folgenden versucht werden, eine Möglichkeit der vorliegenden Phasenverhältnisse zu geben. Eine bestimmte Angabe der vorliegenden Phasen ist ohne besondere Untersuchungen, vor allem solche röntgenographischer Art, nicht möglich. (Die Untersuchungen sind zum Teil durchgeführt und werden demnächst in der Zeitschrift f. anorg. Chemie veröffentlicht.)

Das vorliegende System hat 4 Komponenten: Eisen, Kohlenstoff, Zink und Sauerstoff. Bei zwei Freiheiten müssen auf den Horizontalen also außer der Gasphase drei feste Phasen vorhanden sein.

Die erste Horizontale liegt in den Konzentrationen I—III bei ungefähr 100 %. Die für diesen hohen CO_2-Gehalt maßgebende Phase wird Fe_2O_3 sein. Da aber der Abfall der Horizontalen vor der Fe_3O_4-Linie erfolgt, muß ein Teil des Fe_2O_3 anderweitig gebunden sein. Wir nehmen an, daß dieses Fe_2O_3 mit ZnO einen Spinell bildet. Aus den Arbeiten von J. Guillissen und Richard[1]) wissen wir, daß dieser Spinell sich teilweise bei 620—650° aus seinen Komponenten bildet. Er wird mit dem als Reduktionsprodukt auftretenden Fe_3O_4 in Mischkristallbildung treten. Die 2. Phase wäre demnach $(Fe_2O_3 \cdot ZnO)\ Fe_3O_4$. Schließlich hätten wir als dritte Phase das im Ueberschuß vorliegende ZnO anzusehen.

Ist alles freie Fe_2O_3 reduziert, so setzt der Abfall ein. Fe_2O_3 ist als Phase verschwunden. Es beginnt die Reduktion des Mischkristalles $(Fe_2O_3 \cdot ZnO)\ Fe_3O_4$, dessen Spinellgehalt infolgedessen dauernd abnehmen muß. Die CO_2-Werte des Gasgemisches müssen also auch dauernd abnehmen. Sobald Wüstit als neue Phase auftritt, gelangen wir wieder auf eine neue Kurve, die nach anfänglich etwas fallenden CO_2-Werten später in eine Horizontale ausläuft, welche in der Verlängerung der entsprechenden Kurve des reinen Fe-Systems liegt, wie Konzentrationen II und III sehr deutlich zeigen.

Auf dieser dürfen wir neben ZnO ganz gewiß die gleichen Phasen annehmen, wie sie beim reinen System auftreten: Wüstit und Eisenoxyduloxyd. Die geringe Verschiebung nach der Seite höherer Kohlendioxydkonzentration bei Beginn der Kurve wird bedingt durch geringe

[1]) Bull. Acad. Roy. Belg. Classe Sciences 5, 13, 238—40.

Mengen ZnO, die an der Reaktion teilnehmen und das Eisengleichgewicht überlagern.

Die Konzentration II zeigt hinter der Eisenoxydulgrenze einen weiteren Abfall. Die neu auftretende Horizontale, die auch in der Konzentration III in die Erscheinung tritt, fällt mit der Oxoferrit-Wüstithorizontalen des reinen Systems zusammen. Von einer Mischkristallbildung zwischen Eisenoxydul und Zinkoxyd, wie wir sie vom Magnesiumoxyd her kennen, kann also hier nicht die Rede sein. Es ist ja verständlich, wenn wir bedenken, daß die unbeschränkte Mischkristallbildung zweier Komponenten nicht nur an das Vorhandensein des gleichen Gittertyps, sondern auch an möglichst weitgehende Uebereinstimmung der Gitterkonstanten der Komponenten geknüpft ist. Dabei ist erfahrungsgemäße Vorbedingung für weitgehendste Fähigkeit zur Mischkristallbildung, daß die Abweichungen der Gitterkonstanten der Komponenten unter 5 % bleiben. Tabelle I, in der die kristallographischen Daten einiger Verbindungen zusammengestellt sind, zeigt, daß Zinkoxyd hexagonal kristallisiert im Gegensatz zum Eisenoxydul, das zur kubischen Gruppe gehört. Die Verhältnisse zur Bildung von Mischkristallen sind also beim Zinkoxyd und Eisenoxydul wegen Nichtübereinstimmung des Gittertyps denkbar ungünstig.

Tabelle I.

Gittertyp K S Gitterkonst. a in	MgO 4,20	FeO 4,29	MnO 4,40
Gittertyp H_3	ZnO	BeO	—
Gitterkonst. a	3,22	2,70	—
„ c	5,16	4,39	—
„ C/a	1,16	1,63	—
„ p	0,38	0,38	—

Auf Untersuchungen der Gleichgewichtsverschiebungen bei höheren Temperaturen wurde wegen der sicherlich weitgehendsten Reaktionsteilnahme des Zinkoxyds und der dadurch bedingten Unübersichtlichkeit des Reaktionsverlaufs verzichtet.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisenoxyd bei Gegenwart von Manganoxydul.

Der Bodenkörper, welcher durch Glühen der Oxalate der beteiligten Komponenten dargestellt worden war, ent-

hielt das Mangan als Mangandioxyd, welches bei der Reduktion des Bodenkörpers natürlich zu Manganoxydul abgebaut wurde und daher mit in Rechnung gezogen werden mußte. Es war also erforderlich, den im Manganoxyd enthaltenen reaktionsfähigen Sauerstoff zu bestimmen.

Es wurde so verfahren, daß durch thermische Dissoziation das Mangandioxyd bei 1000° im Vakuum in Manganoxydoxydul übergeführt wurde. Das auf diesem Wege erhaltene Manganoxydoxydul war luftbeständig. Auf jodometrischem Wege wurde der Gehalt an aktivem Sauerstoff bestimmt, der dann zu Beginn des Versuches durch eine berechnete Menge Kohlenoxydgas dem Bodenkörper entzogen wurde.

Jetzt erst setzte der Abbau des Eisenoxyds ein, der wieder mit drei Konzentrationen, die wir analog den früheren mit Konzentration I, II und III bezeichnen wollen, durchgeführt wurde. Die Tabellen Ia bis Ic' geben die Ergebnisse dieser Abbauversuche, die bei 800° durchgeführt wurden, wieder.

Tabelle Ia.

Temp. 800°. Abbau von $Fe_2O_3 \cdot 8\,MnO$. Einwage 0,5428 g Fe_2O_3.

Nr.	Einwirkungsdauer Stunden	Aufgegebene Menge CO ccm	Druck im Reaktionsrohr Anfg. / Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2 %	CO %	Restsauerstoff im Bodenkörper %	Entzogene Menge O_2 ccm
1	72	28,1	konstant	100	—	27,8	12,5
2	72	11,3		100	—	26,6	5,7
3	24	9,2		100	—	26,2	4,6
4	48	23,0		92,19	7,81	23,4	10,6
5	48	12,7		25,37	74,63	23,0	1,6
6	84	9,3		13,83	86,17	22,7	0,6
7	76	9,3		12,79	87,21	22,6	0,6
8	78	28,8		11,73	88,27	22,2	1,7
9	48	33,6		10,67	89,33	21,6	2,9
10	74	65,4		10,07	89,93	20,8	4,2
11	76	66,7		10,11	89,89	19,9	3,4
12	72	66,7		—	—	19,1	3,5
13	72	66,0		11,12	88,88	18,1	3,7
14	72	65,0		9,09	90,91	17,2	2,9

Tabelle Ib.

Temp. 800°; Abbau von $Fe_2O_3 \cdot MnO$; Einwage 0,5093 g Fe_2O_3.

Nr.	Einwirkungsdauer Stunden	Aufgegebene Menge CO ccm	Druck im Reaktionsrohr Anfg. Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2%	CO%	Restsauerstoff im Bodenkörper %	Entzogene Menge ccm O_2
1	72	16,4		94,81	5,19	28,6	7,8
2	72	18,1		92,71	7,29	27,8	3 8
3	24	4,2		95,40	4,60	27,4	2,0
4	48	8,8		90,62	9,38	26,6	3,9
5	48	9,9		88,35	11,65	25,6	4,4
6	84	9,9		86,58	13,42	24,7	4,2
7	76	9,6		77,29	22,71	23,9	3,7
8	78	9,8		59,62	40,38	23,1	2,9
9	48	20,0	konstant	27,95	72,05	22,4	2,8
10	74	20,0		27,81	72,19	21,8	2,8
11	76	8,8		27,97	72,03	21,5	1,2
12	48	51,2		26,45	73,55	19,7	6,8
13	76	60.9		25,46	74,54	18,0	6,5
14	72	50,6		24,76	75,24	16,3	6,3
15	72	50,6		23,60	76,40	14,6	5,9
16	72	63,8		—	—	12,5	7,1
17	72	46,8		22,04	77,96	10,8	5,2

Temp. 800°; Abbau von $Fe_2O_3 \cdot MnO$; Einwage 0,5093 g Fe_2O_3.

1	24	8,5		97,00	3,00	29,3	4,1
2	32	7,6	konstant	93,80	6,20	28,5	3,6
3	48	12,5		93,07	6,93	27,3	5,8
4	48	20,0		86,31	13,69	25,4	8,6

Tabelle Ic.

Temp. 800°; Abbau von $2Fe_2O_3 \cdot MnO$; Einwage 0,6197 g Fe_2O_3.

1	24	8,2		97,20	2,80	29,4	4,0
2	24	23,0		84,86	15,14	27,8	9,8
3	30	16,9		83,76	16,24	26,6	7,1
4	72	19,1	konstant	81,69	18,31	25,2	7,8
5	72	64,0		30,40	69,60	23,3	9.7
6	78	59,1		30,40	69,60	21,5	8,9
7	72	30,1		30,02	69,98	20,6	4,5
8	92	45,5		29,82	70,18	19,1	6,8

Tabelle Ic'.

Temp. 800°; Abbau von $2Fe_2O_3 \cdot MnO$; Einwage 0,6197 g Fe_2O_3.

Nr.	Einwirkungsdauer Stunden	Aufgegebene Menge CO ccm	Druck im Reaktionsrohr Anfg. mm Hg	Druck im Reaktionsrohr Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2%	Analyse des Endgases CO%	Restsauerstoff im Bodenkörper %	Entzogene Menge ccm O_2
1	72	31,6			85,62	14,38	27,7	13,5
2	72	13,7			76,61	23,39	26,8	5,3
3	24	18,4			75,31	24,69	25,6	6,9
4	48	8,4			77,60	22,40	24,9	3,3
5	48	5,3			66,98	33,02	24,6	1,8
6	84	14,7			47,89	52,11	24,0	3,5
7	76	14,3			31,75	68,25	23,5	2,3
8	78	13,3	konstant		31,27	68,73	23,1	2,1
9	48	9,3			30,60	69,40	22,7	1,4
10	74	37,3			30,40	69,60	21,6	5,7
11	76	34,9			30,00	70,00	20,6	6,2
12	48	33,4			29,99	70,01	19,5	5,0
13	76	33,4			29,84	70,16	18,5	5,0
14	72	27,3			29,70	70,30	17,6	4,1
15	72	35,1			29,61	70,39	16,4	5,2
16	72	45,3			27,96	72,04	15,0	6,3

Die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse zeigt Figur 3. Wir sehen wiederum erhebliche Abweichungen vom reinen System, die wir aber gegenüber denen mit Zinkoxyd als ganz anders verlaufend ansehen müssen.

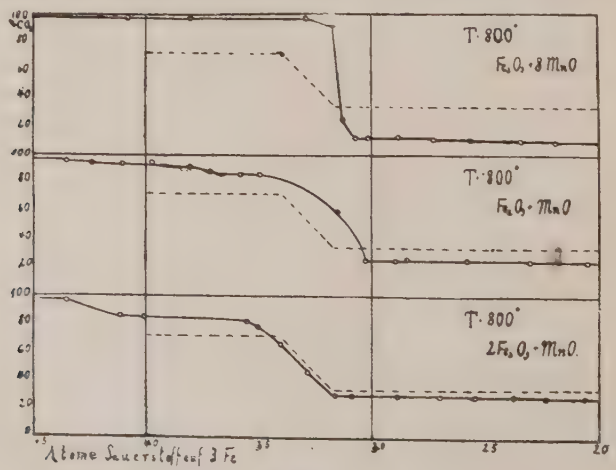

Fig. 3

Betrachten wir Konzentration I ($Fe_2O_3 \cdot 8\,MnO$), so stellen wir hier die stärksten Verschiebungen der Gleichgewichtslagen gegenüber dem reinen System fest.

Das aufgegebene Kohlenoxyd wird zunächst vollständig zu Kohlendioxyd oxydiert. Erst kurz vor der Eisenoxydulgrenze findet ein steiler Abfall zu einer neuen Gleichgewichtslage statt. Diese nimmt ihren Ausgang bei ungefähr 13 % Kohlendioxyd, um dann noch weiter abzusinken. Die Gleichgewichtslagen des reinen Systems Eisenoxyduloxyd und Wüstit werden übersprungen und als reine Phasen nicht gebildet. Der Abbau geht sofort bis zum Eisenoxydul.

Die in den ersten Abbaustadien auftretende Kurve ist nur scheinbar eine Horizontale, tatsächlich haben wir eine geneigte Kurve vor uns. Das Gleichgewicht ist also trivariant. Außer der Gasphase sind an dem Gleichgewicht bei 4 Komponenten: Mangan, Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff, 2 feste Phasen beteiligt. Eine Phase ist die Verbindung vom Spinelltypus ($Fe_2O_3 \cdot MnO$) mit einer sehr hohen Sauerstofftension. Die Reduktion dieser Phase haben wir uns so vorzustellen, daß das Eisenoxyd des leicht zersetzlicher Spinells reduziert wird zu Eisenoxyduloxyd. Diese Verbindung ist ja auch als ein Spinell aufzufassen von der Form $FeO \cdot Fe_2O_3$. Das Eisenoxdul dieser Verbindung wird mit Manganoxydul, die, wie aus Tabelle I ersichtlich, den gleichen Gitterbau und sehr ähnliche, fast gleiche Gitterabstände aufweisen, eine vollkommene Mischkristallbildung eingehen. Die zweite Phase des trivarianten Gleichgewichts dürfte also der Mischkristall ($FeO \cdot MnO$) sein. Das übrig gebliebene Fe_2O_3 wird dann einer erneuten Reduktion unterworfen.

Der 100%ige Abbau des Spinells sollte eigentlich bis zur Eisenoxydulgrenze gehen. Weshalb der Abfall kurz vorher erfolgt, ist schwer zu sagen. Vielleicht kann man an eine mechanische Einschließung von Eisenoxyd denken; letzteres muß jedenfalls in den tieferen Abbaustadien in irgendeiner Form vorhanden sein.

Die untere Gleichgewichtslage wird durch den Mischkristall $FeO \cdot MnO$ mit sehr kleiner FeO-Konzentration bestimmt. Durch die Reduktion des Eisenoxyduls bildet sich metallisches Eisen, welches, geringe Mengen von Eisenoxydul lösend, die Oxoferritphase bildet. Die Mischkristallphase wird also durch die Reduktion verdünnt. Vielleicht ist dies ein Grund für das langsame Absinken der Kohlendioxydwerte in dieser Gleichgewichtslage.

Auch in der Konzentration II, die ungefähr dem stöchiometrischen Verhältnis $Fe_2O_3 \cdot MnO$ entspricht, liegt sicherlich der Spinell ($Fe_2O_3 \cdot MnO$) vor. Aber die vorhandene Manganoxydmenge hat offenbar nicht ausgereicht, um alles Eisenoxyd in den Spinell zu überführen. Daß das möglich ist, obwohl MnO und Fe_2O_3 im stöchiometrischen Verhältnis zu einander stehen, hat man bei der Bildung anderer Spinelle schon beobachtet. Diese Tatsache braucht also durchaus nicht zu befremden. Es wird also weiterin noch Eisenoxyd im physikalischen Gemenge mit dem Spinell vorliegen. Das Eisenoxyd hat, wie aus den Abbauversuchen von Th. Dingmann bekannt ist, eine hohe Sauerstofftension und wird in diesem Falle zuerst abgebaut werden. Die Umsetzung verläuft ungefähr 100 % ig.

Daß durch Reduktion entstandene Eisenoxyduloxyd ($FeO \cdot Fe_2O_3$) tritt in Mischkristallbildung mit dem Spinell $Fe_2O_3 \cdot MnO$, und zwar spricht das Auftreten einer Horizontalen für das Vorhandensein einer partiellen Mischbarkeit.

Der Grund für die hohe Lage der Horizontalen ist in dem reichlichen Ueberschuß von $Fe_2O_3 \cdot MnO$ zu suchen, der ja eine recht hohe Sauerstofftension hat. Die Reduktion geht weiter, und es bildet sich, wie bei der Konzentration I beschrieben, nun auch hier der Mischkristall $FeO \cdot MnO$, allerdings mit einem entsprechend höheren Eisenoxydulgehalt. Die Werte der Kurve wurden bei ungefähr 26 % CO_2 gefunden. Man sieht eine beträchtliche Verschiebung nach der Seite hoher CO_2 Konzentrationen und erkennt daran die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Eisenoxydulkonzentration der Mischkristallphase.

Bei dem eisenreichsten Bodenkörper, also der Konzentration III, liegt nur eine kleine Menge Spinell vor neben einer beträchtlichen Menge Fe_2O_3. Die Reduktion geht in der gleichen Weise vor sich, wie bei II beschrieben. Als Reduktionsprodukte werden auch hier Eisenoxyduloxyd und Wüstit gebildet. Die großen Mengen Eisenoxyduloxyd dürften imstande sein, den vorliegenden Spinell vollkommen zu lösen, sodaß dieses bivariante Gleichgewicht durch die drei festen Phasen $FeO \cdot Fe_3O_4$ + ($Fe_2O_3 \cdot MnO$ + $FeO \cdot Fe_2O_3$) und $FeO \cdot MnO$ charakterisiert wird. Sobald die Spinellphase reduziert ist, kommt der Abfall zu einer neuen Gleichgewichtslage, die bei ungefähr 30 % CO_2 liegt. Bei drei festen Phasen ist sie bivariant. Neben der Mischkristallphase ($FeO \cdot MnO$) und dem Wüstit ($FeO \cdot Fe_3O_4$) mit

kleinerem Fe_3O_4-Gehalt als bei der oberen Horizontalen tritt als neue Phase der Oxoferrit auf.

Die Beeinflussung der Oxoferrit - Wüstithorizontalen durch die Miscкristallphase Eisenoxydul - Manganoxydul ist unverkennbar in allen drei Konzentrationen, und zwar sinkt die neue Gleichgewichtskurve mit der Abnahme des Verhältnisses FeO : MnO. Die Mischung der beiden Oxyde muß eine Lösungsphase sein. Die Abhängigkeit der CO_2-Konzentrationen der Atmosphäre von der Eisenoxydulkonzentration gibt uns den Beweis dafür.

Die Einwirkung der von mir in der Einleitung besprochenen Abbauversuche des magnesiumoxydhaltigen Eisenoxydbodenkörpers wurde dahin charakterisiert: Magnesiumoxyd macht das Eisen unedler, d. h. es sind zur Ueberführung des Metalles in die oxydische Phase bei Gegenwart von Magnesiumoxyd bedeutend kleinere Kohlendioxydkonzentrationen in einem CO/CO_2-Gemisch erforderlich als bei Abwesenheit dieses festen Lösungsmittels, oder umgekehrt gesagt, bedeutet die Anwesenheit von Magnesiumoxyd einen größeren Verbrauch an Kohlenoxyd, d. h. also technisch für unseren Hochofenprozeß einen größeren Kohlenverbrauch bei der Reduktion der Erze.

Die gleichen Verhältnisse gelten für Manganoxydul und zwar nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ. Die Abweichungen des manganoxydulhaltigen Eisenoxydbodenkörpers zeigen die weitgehendsten Analogien zu den Abweichungen beim Magnesiumoxyd. Insbesondere ist eine fast gleiche Verschiebung der Oxoferrit-Wüstithorizontalen mit Steigerung der Menge der Zuschlagskomponente festzustellen.

Werfen wir einen Blick auf Tabelle I, in der die röntgenographischen Daten der beteiligten Komponenten stehen, so wird uns die Uebereinstimmung der Abweichungen verständlich. Aus der Tabelle geht mit Deutlichkeit hervor, daß die Oxyde Eisenoxydul und Magnesiumoxyd, ferner Manganoxydul den gleichen Gitterbau haben und daß Eisenoxydul in Bezug auf die Netzebenenabstände nahezu die Mitte einnimmt zwischen Magnesiumoxyd und Manganoxydul, sodaß eine weitgehende Uebereinstimmung im Molekelbau der Mischkristalle gewährleistet ist, wodurch gleiche Verschiebungen durch die beiden Mischkristallphasen hervorgerufen werden. Wir sehen, wie gerade die kristallographischen Verhältnisse der beteiligten Komponenten in maßgebender Weise die Gleichgewichtsverschiebungen bewirken.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf manganoxydulhaltiges Eisenoxyd bei 600° und 700°.

Die oben beschriebenen Abbauversuche wurden bei 800° durchgeführt. Um auch die Veränderlichkeit der Abweichungen mit der Temperatur kennen zu lernen, wurden einige Analysen bei 600 und 700° gemacht. Wir sehen die Ergebnisse in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Temp. 700° $2Fe_2O_3$. MnO			Temp. 600° $2Fe_2O_3$. MnO		
Sauerstoffgehalt im Bodenkörper	CO% CO_2%	Mittlerer Wert für CO_2	Sauerstoffgehalt im Bodenkörper	CO% CO_2%	Mittlerer Wert für CO_2
15,0 %	67,76 32,24 68,53 31,47 69,06 30,94	31,55	14 %	64,64 35,36 65,93 34,07 64,29 35,71	35,05
	Fe_2O_3 . MnO			Fe_2O_3 . MnO	
10,8 %	74,48 25,52 75,67 24,33 76,10 23,9	24,58	10,2 %	68,36 31,64 68,26 31,74	31,69
	Fe_2O_3 . 8 MnO			Fe_2O_3 . 8 MnO	
17,2 %	86,07 13,93 87,25 12,75	13,34	16,7 %	80,50 19,50 79,74 20,26	19,88

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß wir im Oxoferrit-Wüstitgebiet die Versuche unterbrachen, dann mit der Temperatur des Ofens auf 600 bezw. 700° heruntergingen und nun nach der Gleichgewichtseinstellung den Rohren kleine Gasmengen zur Analyse entnahmen. Es genügten jedesmal 2—3 Analysen. Nachher wurde dem Bodenkörper eine der entnommenen Gasmenge ungefähr entsprechende Menge Kohlenoxyd wieder zugegeben. Die Analysenwerte zeigen, daß keine erheblichen Verschiebungen der Gleichgewichtslagen mit der Temperaturveränderung eingetreten sind.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisenoxyd bei Gegenwart von Berylliumoxyd.

Aus theoretischen Erwägungen heraus wurde auch das Berylliumoxyd mit in unsere Untersuchungen einbezogen,

und gerade diese Untersuchungen haben höchst interessante und wichtige Ergebnisse gezeigt. Zu den Versuchen wurden wieder drei Konzentrationen gewählt:

I. $Fe_2O_3 \cdot 18\,BeO$,
II. $Fe_2O_3 \cdot 1{,}5\,BeO$,
III. $2\,Fe_2O_3 \cdot BeO$.

Man sieht, im Falle I ist die Zuschlagskomponente ganz erheblich im Ueberschuß.

Die Abbauversuche wurden in der üblichen Weise bei 800° durchgeführt. Die Analysenwerte zeigen die Tabellen III a und III b.

Tabelle III a.

Temp. 800°; Abbau von $2\,Fe_2O_3 \cdot BeO$; Einwage 0,5020 g Fe_2O_3

Nr.	Einwirkungsdauer Stunden	Aufgegebene Menge CO ccm	Druck im Reaktionsrohr Anfg. mm Hg	Druck im Reaktionsrohr Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2 %	Analyse des Endgases CO_0 %	Restsauerstoff im Bodenkörper %	Entzogene Menge O_2 ccm
1	48	9,1			100	—	29,2	4,6
2	24	9,6			100	—	28,1	4,9
3	24	11,1			74,30	25,70	27,2	4,1
4	23	18,3			74,24	25,76	25,8	6,8
5	24	16,7	konstant		74,00	26,00	25,1	6,2
6	48	51,5			35,81	64,19	22,9	9,2
7	24	31,0			34,87	65,13	21,5	5,4
8	20	46,3			34,67	65,33	19,5	8,0
9	23	47,7			34,70	65,30	17,3	8,3

Temp. 800°; Abbau von $Fe_2O_3 \cdot BeO$; Einwage 0,5006 g Fe_2O_3

1	48	9,1			100	—	29,2	4,5
2	24	9,2			100	—	28,2	4,6
3	24	9,3			73,41	26,59	27,4	3,4
4	23	11,6			73,86	26,14	26,5	4,3
5	24	16,4	konstant		73,50	26,50	25,2	6,0
6	48	7,3			70,04	29,96	24,6	2,6
7	24	27,4			34,71	65,29	23,5	4,8
8	20	31,3			35,66	64,34	22,2	5,6
9	23	45,4			34,53	65,47	20,1	7,8

Tabelle III b.

Temp 800°; Abbau von $Fe_2O_3 \cdot 18\,BeO$; Einwage 0,4998 g Fe_2O_3

Nr.	Einwirkungsdauer Stunden	Aufgegebene Menge CO ccm	Druck im Reaktionsrohr Anfg mm Hg	Druck im Reaktionsrohr Ende mm Hg	Analyse des Endgases CO_2%	Analyse des Endgases CO%	Restsauerstoff im Bodenkörper %	Entzogene Menge O_2 ccm
1	48	9,2			100	—	29,1	4,6
2	24	12,3			100	—	28,8	6,2
3	24	10,6			72,60	27,40	27,1	3,9
4	23	7,1			72,62	27,38	26,5	2,6
5	24	19,5			73,41	26,59	24,8	7,2
6	48	7,0			61,40	38,60	24,4	2,3
7	20	29,4			35,36	64,64	23,1	5,2
8	24	31,0			34,87	65,13	21,8	5,4
9	23	54,9			33,82	66,18	19,4	9,3

Temp. 1000°

$2Fe_2O_3 \cdot BeO$			$Fe_2O_3 \cdot BeO$			$Fe_2O_3 \cdot 18BeO$		
Sauerstoff im Bodenkörper	CO_2%	CO%	Sauerstoff im Bodenkörper	CO_2%	CO%	Sauerstoff im Bodenkörper	CO_2%	CO%
17,3 %	29,69	70,31	20,1 %	29,02	70,98	19,4 %	29,25	70,75
	29,46	70,54		29,35	70,65		29,58	70,42

Figur 4 gibt uns die graphische Darstellung. Man erkennt im Schaubild die höchst interessante und wichtige Tatsache, daß nicht die geringsten Abweichungen gegenüber dem reinen Eisenoxydsystem auftreten. Die Analysenwerte zeigen eine glänzende Uebereinstimmung mit den von Th. Dingmann beim Abbau unvermischten Eisenoxyds gefundenen Werten. Wir haben dann in der schon bei den Manganversuchen beschriebenen Weise einige Analysen bei 1000° gemacht und auch hier keine Abweichungen feststellen können.

Diese Ergebnisse sind sehr bedeutungsvoll. Ist doch Berylliumoxyd bis jetzt das einzige Material, — selbst bei Verwendung von Silber-Palladium-Schiffchen hat sich ein, wenn auch nur geringer Angriff des Schiffchens durch den

Inhalt feststellen lassen —, das selbst im größeren Ueberschuß das Eisenoxydgleichgewicht in keiner Weise beeinflußt.

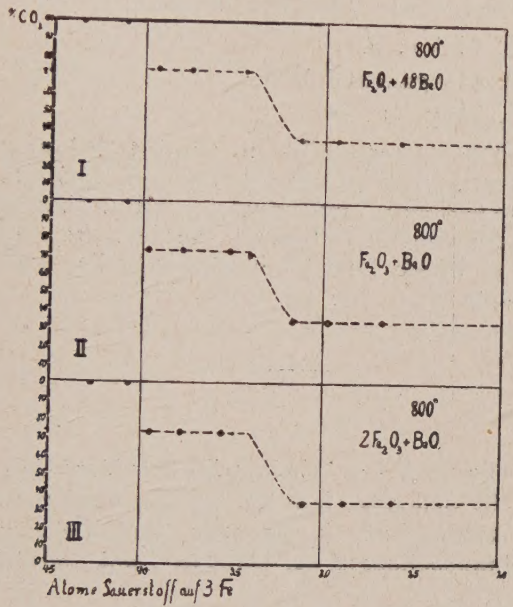

Fig. 4.

Eine Erklärung für dieses Verhalten des Berylliumoxydes gibt uns zunächst die röntgenographische Tabelle. Eine Mischkristallbildung, die Gleichgewichtsverschiebungen hervorrufen könnte, kann nicht stattfinden wegen Nichtübereinstimmung des Gittertyps. Andererseits finden aber auch keine Bildungen komplizierter chemischer Verbindungen statt, wie etwa beim Kalk, wo durch Bildung verschiedener Ferrite recht merkwürdige Gleichgewichtsverschiebungen eintreten. In dem hier vorliegenden Falle liegen beide Komponenten nebeneinander, ohne sich irgendwie zu beeinflussen.

In phasentheoretischer Hinsicht gelten hier natürlich die gleichen Verhältnisse wie beim reinen System, die ja in der Einleitung schon eingehender erörtert wurden.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Durch isotherme Abbauversuche bei 600, 700, 800 und 1000° wurde die Beeinflussung der Grenzlinien und Gleichgewichte des reinen Eisenoxydes durch

1. Zinkoxyd,
2. Manganoxydul,
3. Berylliumoxyd

studiert. Die Untersuchungen wurden jedesmal an drei verschiedenen, sehr genau definierten Mischungsverhältnisser durchgeführt. Im Falle 1. und 2. konnten erhebliche Verschiebungen festgestellt werden. Im Falle 3. fand nicht die geringste Beeinflussung durch die Zuschlagskomponente statt.

Das Thema dieser Arbeit stellte mir Herr Geh. Reg. Rat Prof. Dr. R. Schenck, dem ich für das fördernde Interesse und die zahlreichen Anregungen und Belehrungen bei meinen Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet bin.

Lebenslauf.

Ich wurde am 7. Dezember 1904 zu Münster i. Westf. geboren. Nach Besuch der Vorschule trat ich in die Oberrealschule zu Münster ein, welche ich im Jahre 1924 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um Chemie zu studieren. Vom Sommersemester 1924 bis zum Sommersemester 1926 studierte ich zu Münster, dann in Wien, danach wieder in Münster. Im Mai 1926 bestand ich das Verbandsvorexamen und im Juli 1927 das Hauptexamen.